

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260809  
(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.CI. H01L 21/31  
H01L 21/316  
H01L 21/768

(21)Application number : 10-078395 (71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
(22)Date of filing : 11.03.1998 (72)Inventor : TAKESHITA KAZUHIRO

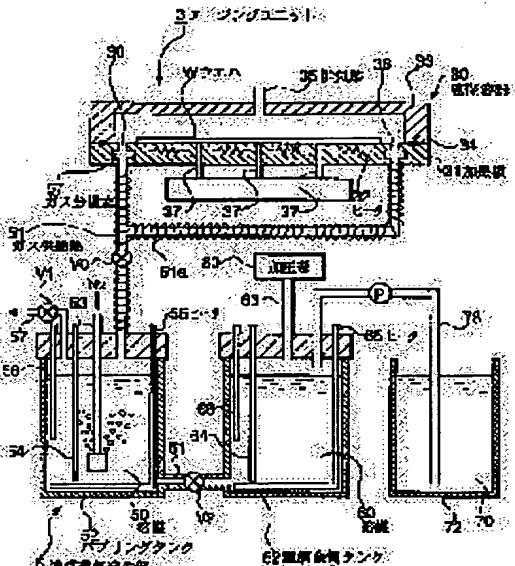
(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
(72)Inventor : TAKESHITA KAZUHIRO  
NAGASHIMA SHINJI  
KATAYAMA TAKASHIGE  
MIZUTANI YOJI

## (54) COATING FILM PROCESSOR

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To coat a semiconductor wafer with coating liquid distributed in the colloid of for example, tetraethoxysilane(TEOS) to heat colloid in a coating film, making it into a gel and suppressing the evaporation of a solvent component at a gelling process and to make a film whose film thickness is uniform for obtaining the interlayer insulating film constituted of a silicon oxide film.

**SOLUTION:** Vapor whose solvent component becomes close to saturation at a temperature which is slightly higher than the temperature of a sealed vessel 30, for example, ethylene glicol is generated from a heating bubbler adjusted to a prescribed temperature, and it is formed into a heating plate 31 heating the sealed vessel 30. Vapor is led to a gas distribution room 57 of a temperature atmosphere similar to that in the sealed vessel 30. Thus, a quantity equivalent to the supersaturation of the solvent component in vapor is made to condense, then, vapor in which the solvent component is saturated at the temperature of the sealed container 30 is obtained.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 20.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3158276

[Date of registration]

## [Number of appeal against examiner's decision

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Application membrane-process equipment for the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component characterized by providing the following gelling the aforementioned particle or colloid in an application film to the substrate applied to the front face The airtight container with which the aforementioned substrate is held A heating means to heat the inside of this airtight container The gas supply way for supplying the steam of the component of the aforementioned solvent in the aforementioned airtight container While being prepared in the middle of the exhaust air way for exhausting the gas in the aforementioned airtight container, and the gas supply way in the container wall of the aforementioned airtight container The gas distribution room by which has two or more gas supply mouths which carried out opening into the airtight container so that the gas in the aforementioned gas supply way may be distributed and supplied in an airtight container, and the temperature control was carried out to the almost same temperature as the inside of an airtight container, The solvent steamy generating section which generates the steam of the component of the solvent which is heated by temperature [ a little ] higher than the temperature of this gas distribution interior of a room, and contains only the amount which becomes saturated steam at the temperature in an airtight container

[Claim 2] It is application membrane-process equipment according to claim 1 which an airtight container is equipped with the hot plate for laying and heating a substrate, and is characterized by forming a gas distribution room into a hot plate.

[Claim 3] Application membrane-process equipment for the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component characterized by providing the following gelling the aforementioned particle or colloid in an application film to the substrate applied to the front face The airtight container with which the aforementioned substrate is held A heating means to heat the inside of this airtight container The gas supply way for supplying the steam of the component of the aforementioned solvent in the aforementioned airtight container The exhaust air way for exhausting the gas in the aforementioned airtight container, and the 1st depot for storing the solution of the component of the aforementioned solvent, carrying out bubbling of this solution by carrier gas, and supplying the steam of the component of a solvent in an airtight container through the aforementioned gas supply way, The 1st temperature-control means for adjusting the solution in this 1st depot to predetermined temperature, The 2nd temperature-control means for adjusting the solution in the 2nd depot for filling up the aforementioned solution in the 1st depot concerned, when the amount of solutions in the depot of the above 1st decreases, and this 2nd depot to predetermined temperature

[Claim 4] The steam of the component of a solvent is application film formation equipment according to claim 1 or 2 characterized by being ethylene glycol.

[Claim 5] Application membrane-process equipment according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by having a means for supplying the alkaline gas for promoting gelling in an airtight container.

---

[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the equipment for processing the application film applied to substrates, such as for example, a semiconductor wafer.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a method of forming the layer insulation film of a semiconductor device, although there are CVD, the oxidizing [ thermally ] method, etc., there is a method currently called sol-gel method. This method is the technique of applying to the front face of a semiconductor wafer (only henceforth a wafer) the application liquid which made organic solvents, such as an ethyl alcohol solution, distribute the colloid of TEOS (tetrapod ethoxy silane; Si4 (C2 H5 O)), drying, after gelling the application film, and obtaining a silicon oxide, and is indicated by JP,8-162450,A, JP,8-59362,A, etc.

[0003] When the situation of the denaturation of the application film in this method was typically shown in drawing 7 and application liquid is first applied to a wafer, the particle or colloid 100 of TEOS has distributed in the solvent 200 (refer to drawing 7 (a)). Subsequently, while TEOS carries out condensation polymerization by heating this application film, for example, it understands an added water part and an application film gels, and the network structure of TEOS300 is formed (refer to drawing 7 (b)). And in order to remove the moisture in application liquid, the solvent in an application film is transposed to other solvents 400 (refer to drawing 7 (c)), is dried after that, and the application film of a silicon oxide is obtained. In addition, at the substitution process of the solvent shown in drawing 7 (c), when the solvent with surface tension smaller than ethyl alcohol other than the removing moisture purpose is used and a solvent evaporates, there is also the purpose which stops that membranous structure collapses as the big force does not join the network-structure object of TEOS.

[0004] Although gelling will progress and the application film of a silicon oxide will be formed if natural neglect of the wafer with which the aforementioned application liquid was applied is carried out, it is necessary to leave it long time, for example, a night, in it, and is not suitable for mass production. For this reason, this invention person is examining heating an application film as one of the technique for promoting gelling of an application film.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, if it gels by heating the wafer with which the application film was formed at about 100 degrees C, an organic solvent will evaporate from an application film and predetermined thickness and membranous quality will no longer be obtained. Then, this invention person puts in a wafer in an airtight container, and by supplying the component of the solvent of an application film, for example, the saturated steam of ethylene glycol, in the airtight container is examining suppressing evaporation of ethylene glycol from an application film.

[0006] If the saturated steam of 100-degree C ethylene glycol is generated in this case and the steam is supplied in the 100-degree C state in a 100-degree C airtight container, evaporation of ethylene glycol will be suppressed. However, it will dew, if the temperature of gas falls in the middle of piping until it results in an airtight container, and saturated steam will no longer be obtained within an airtight container, and evaporation of the component (ethylene glycol in this case) of the solvent from a wafer will take place, and there is a possibility that it may dew since the temperature of the saturated steam will fall within an airtight container, if the temperature of the saturated steam of ethylene glycol is higher than the inside of an airtight container, and a drop may adhere to a wafer. If a drop adheres to a wafer, the thickness of the portion will change and the homogeneity of thickness will become low. Therefore, the device which forms the atmosphere of saturated steam within a processing container also including temperature management of the generation source of the saturated steam of the component of a solvent is needed.

[0007] this invention is made under such a situation, and in case the purpose gels the particle or

colloid in an application film, it can suppress evaporation of the solvent component from an application film, and is to offer the application membrane-process equipment which can obtain, the planned thin film, for example, the layer insulation film, of thickness.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the application membrane-process equipment for this invention gelling the aforementioned particle or colloid in an application film to the substrate by which the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component was applied to the front face. The airtight container with which the aforementioned substrate is held, and a heating means to heat the inside of this airtight container, While being prepared in the middle of the gas supply way for supplying the steam of the component of the aforementioned solvent in the aforementioned airtight container, the exhaust air way for exhausting the gas in the aforementioned airtight container, and the gas supply way in the container wall of the aforementioned airtight container. The gas distribution room by which has two or more gas supply mouths which carried out opening into the airtight container so that the gas in the aforementioned gas supply way may be distributed and supplied in an airtight container, and the temperature control was carried out to the almost same temperature as the inside of an airtight container. It is heated by temperature [ a little ] higher than the temperature of this gas distribution interior of a room, and is characterized by having the solvent steamy generating section which generates the saturated steam of the component of the solvent which contains only the amount which becomes saturated steam at the temperature in an airtight container.

[0009] Since the component of the solvent from the solvent steamy generating section, for example, the saturated steam of ethylene glycol, is cooled for a while in the gas distribution interior of a room adjusted to the almost same temperature as the inside of an airtight container, while according to this invention becoming saturated steam certainly, and being led in an airtight container, therefore suppressing evaporation of the solvent from an application film, there is also no possibility that a steam may become a drop and may adhere to a substrate. In this case, an airtight container can be equipped with the hot plate for laying and heating a substrate, and a gas distribution room can be considered as the composition formed into the hot plate.

[0010] In the application membrane-process equipment for other invention gelling the aforementioned particle or colloid in an application film to the substrate by which the application liquid which made the solvent distribute the particle or colloid of a starting material of a membrane formation component was applied to the front face. The airtight container with which the aforementioned substrate is held, and a heating means to heat the inside of this airtight container, The gas supply way for supplying a steam for the component's of the aforementioned solvent in the aforementioned airtight container, The exhaust air way for exhausting the gas in the aforementioned airtight container, and the 1st depot for storing the solution of the component of the aforementioned solvent, carrying out bubbling of this solution by carrier gas, and supplying the steam of the component of a solvent in an airtight container through the aforementioned gas supply way, The 1st temperature-control means for adjusting the solution in this 1st depot to predetermined temperature, When the amount of solutions in the depot of the above 1st decreases, it is characterized by having the 2nd temperature-control means for adjusting the solution in the 2nd depot for filling up the aforementioned solution in the 1st depot concerned, and this 2nd depot to predetermined temperature. According to this invention, since the temperature management of the solution of the component of a solvent can be carried out in a high precision, the steam of the component of a solvent can be drawn in an airtight container in the state where it adjusted to predetermined temperature. In addition, you may make it supply the alkaline gas for promoting gelling in an airtight container in the above invention.

[0011]

[Embodiments of the Invention] Drawing 1 is the plan showing roughly the whole example composition of the application film formation equipment which applied the application membrane-process equipment concerning this invention. 11 is input/output port of the wafer which is a substrate, and the conveyance arm 12 takes out Wafer W, and it consists of cassettes C put on the cassette stage CS so that it may deliver to the main arm 13. The application unit 2, the aging

unit 3 which makes the application membrane-process equipment which is the principal part of the form of this operation, and the solvent substitution unit 4 are arranged together with this order at the one side of the conveyance way (guide rail) 14 of the main arm 13. The processing units U1-U4 are located in a line also with the other side of the aforementioned conveyance way 14, and the unit for performing hydrophobing processing before applying application liquid to a substrate, cooling processing, heat treatment (BEKU processing) after forming an application film in a substrate, etc. is assigned about these processing units U1-U4, respectively.

[0012] An operation of the form of the operation using this application film formation equipment is described. The flow of application film formation processing is typically shown in drawing 2 later on in order. The wafer W before the processing taken out from the inside of the cassette C of the cassette stage CS by the main arm 13 is contained in the application unit 2. And where the inside of the application unit 2 is filled with the steam of a solvent, application liquid T is dropped at a wafer W front face (refer to drawing 2 (a)). For example, the application liquid used here makes the ethylene glycol and the ethyl alcohol, and the solvent that contains the hydrochloric acid of water and a minute amount further which is an organic solvent distribute the colloid or the particle of TEOS which is a metal alkoxide. Ethylene glycol has a role for remaining as a solvent, and suppressing film decrease (since vapor pressure of ethylene glycol being high) etc., after ethyl alcohol with low vapor pressure evaporates in order to adjust the viscosity of the application liquid at the time of an application to the optimal value and.

[0013] Then, while the inside of the application unit 2 had been filled with the solvent steam, Wafer W rotates at high speed, the application liquid with which the sol of TEOS was distributed by the solvent extends on a wafer front face, and the application film F is formed (refer to drawing 2 (b)). Subsequently, Wafer W is laid on the hot plate 31 of the aging unit 3, and is sealed with a lid 33. Wafer W is heated by predetermined temperature (for example, about 100 degrees C) by the hot plate 31 in that case. And in the aging unit 3, in order to suppress evaporation of the solvent in an application film, the steam of the ethylene glycol which is the component of a solvent is introduced, and an application film is gelled (refer to drawing 2 (c)).

[0014] Subsequently, solvent substitution of the application film gelled using ethyl alcohol, HMDS (KISAME chill disilane), and heptane in the solvent substitution unit 4 is performed (refer to drawing 2 (d)). Thereby, the moisture in an application film is replaced with ethyl alcohol.

Moreover, the hydroxyl group in an application film is removed by HMDS. Furthermore, the solvent in an application film is transposed to a heptane. In addition, the reason using a heptane is for making small the force of joining the porous structure, i.e., the network-structure object of TEOS, and making it not collapse by using a solvent with small surface tension. BEKU processing during 1 minute of the wafer W is carried out in a BEKU unit after that, for example. In this way, the layer insulation film which consists of a silicon oxide is formed in the front face of Wafer W.

[0015] Drawing 3 and drawing 4 show the schematic diagram of an example of the aforementioned aging unit (application membrane-process equipment) 3, and the plan of the interior, respectively. the heating means which consists of a heater 32 at which this aging unit 3 was built in the hot plate 31 in which Wafer W is laid, and the hot plate 31 as shown in drawing 3, and the periphery section of a hot plate 31 — a seal — the center section of the lid 33 which constitutes the processing container 30 which is close through a member 34 and is sealed with a hot plate 31, and the lid 33 is equipped with the exhaust air way 35 which carries out opening In addition, it is desirable to prepare a heating means also in a lid 33. And plurality 36, for example, 15 gas inlets, is dotting with and carrying out opening so that the outside of the periphery of the wafer W laid on [ of a hot plate 31 ] it may be met (refer to drawing 4 ). Moreover, three rise-and-fall pins 37 which make it go up and down Wafer W between a hot plate 31 and its upper part position are formed in the aging unit 3.

[0016] The hot plate 31 is constituted so that heat capacity may become large, and it is made for the temperature change by thermal conversion not to take place as much as possible. For example, although the hot plate 31 is made to aluminum by covering ceramics, such as SiC, and is not especially limited to it, it has the thickness which is 4cm. A hot plate 31 is mostly held by this during gelling processing at constant temperature.

[0017] The solvent steamy generating section 5 equipped with the heating bubbler which generates the solvent steam of the predetermined temperature supplied in an airtight container 30 is connected to the gas inlet 36 of an airtight container 30 through the gas supply way 51. In the middle of the gas supply way 51, the gas distribution room 57 is formed within the hot plate 31 so that a solvent steam may be uniformly supplied to two or more gas inlets 36. The fork road is connected by two places which this gas distribution room 57 is formed in the shape of a ring so that the periphery of the wafer W laid on the hot plate 31 may be met, for example, the gas supply way 51 by the side of the solvent steamy generating section 5 branches, for example, carry out phase opposite in the diameter direction of a container 30. (Refer to drawing 4). therefore, the temperature of the gas distribution interior of a room -- the temperature of a hot plate 31, i.e., the temperature of gelling processing, and abbreviation -- it is the same Moreover, while a bulb V0 is infixed in the aforementioned gas supply way 51, for example, tape heater 51a which is a heating means is looped around.

[0018] The bubbling tank 52 by which the solvent steamy generating section 5 stores the solvents 50, such as ethylene glycol, (the 1st depot), N2 supplied from the bubbling gas supply system (illustration abbreviation) etc. -- with the bubbling gas supply pipe 53 for blowing carrier gas into a solvent 50 and performing bubbling the water level which detects the water level of a solvent 50 -- with a sensor 54 and the heater 55 which heats a solvent 50 so that it may become predetermined temperature, for example, temperature [ a little ] higher than the temperature of an airtight container 30 It has the temperature sensor 56 which detects the temperature of the solvent 50 heated at the heater, and the pressure relief pipe 57 with which the bulb V1 was infixed in order to open the inside of a tank 52 to the atmosphere at the time of a supplement of a solvent.

[0019] The solvent temperature detected by the temperature sensor 56 is fed back to the control section which is not illustrated, and change control of turning on and off of a heater 55 is performed by the control section. Therefore, the heater 55 and the temperature sensor 56 have the function as 1st temperature-control means. moreover, water level -- the solvent detected by the sensor 54 -- as it is fed back to the control section which does not illustrate water level, either and mentions later based on control of the control section, the bubbling tank 52 is supplemented with a solvent

[0020] Moreover, in preparation for middle, the \*\*\*\*\* tank (the 2nd depot) 62 which comes to make free passage connection is formed in the bubbling tank 52 through the free passage section 61 which can circulate a solvent at the solvent steamy generating section 5 in the opening-and-closing bulb V2. This \*\*\*\*\* tank 62 stores the solvents 60, such as spare ethylene glycol, and free passage connection is made through piping 63 at the pressurization section 80 which pressurizes the inside of a \*\*\*\*\* tank. Opening and closing of a bulb V2 and turning on and off of an operation of the pressurization section 80 are controlled by the aforementioned control section, respectively, and are changed. A pressurization means blows pressurization air for example, into a \*\*\*\*\* tank, pressurizes the inside of a tank, carries out the natural exhaust air of the pressurization air in a tank at the time of \*\*\*\*\* of the solvent to the bubbling tank 52, and cancels pressurization.

[0021] moreover, the \*\*\*\*\* tank 62 -- the bubbling tank 52 -- the same -- water level -- it has the sensor 64, the heater 65, and the temperature sensor 66 The heater 65 and the temperature sensor 66 have the function as 2nd temperature-control means, and heating keeping warm of the solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank is carried out by the temperature-control means and the control section which is not illustrated at the same temperature as the solvent 50 in a bubbling tank. moreover, the solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank -- water level -- if it is detected that the water level fell by the sensor 64, based on control of the control section which is not illustrated, the \*\*\*\*\* tank 62 will be supplemented from the supplement tank 72 by which free passage connection was made In addition, although not illustrated, the pressure relief pipe is formed also in the \*\*\*\*\* tank 62.

[0022] Free passage connection of the supplement tank 72 and the \*\*\*\*\* tank 62 is mutually made by piping 73 through the pumps P, such as a peri pump. When drive control is carried out by the control section which this pump P does not illustrate, the solvents 70, such as ethylene

glycol in a tank, are supplied to the \*\*\*\*\* tank 62.

[0023] Next, an operation of the aging unit 3 of the above-mentioned composition is described. A lid 33 will be closed if the wafer W first conveyed from the application unit 2 is laid in a hot plate 31. In order to promote gelling of an application film in that case, Wafer W is heated for example, before and after 100 degrees C at a heater 32. On the other hand, heating maintenance of the solvent 50 in a bubbling tank is carried out so that it may become temperature [ a little ] higher than the temperature in an airtight container, i.e., the almost same temperature as Wafer W, (for example, before or after 100 degrees C) by the heater 55 and the temperature sensor 56. If "temperature high a little" here is temperature only with 1 degree C – 5 degrees C higher than the inside of an airtight container and is too high not much, it will be supplied in an airtight container, without the ability lowering the temperature at the gas distribution room 57, and will lower the temperature and dew there.

[0024] and the solvent 50 stored in the bubbling tank — the bubbling gas supply pipe 53 — minding — N2 etc. — carrier gas is blown The steam of a temperature t1 degree C solvent component [ a little ] higher than the almost same temperature (for example, before or after 100 degrees C) as the inside of an airtight container occurs by it. That what is necessary is just to include the steam of a part which becomes saturation at the temperature in an airtight container, for example, 100 degrees C, even if the steam of this solvent component does not go by t1 degree C to saturated steam, it should just be in (it is difficult to obtain perfect saturated steam by bubbling), and a state with the relative humidity of ethylene glycol near 100%. And this steam passes along the gas supply way 51, is maintained by the aforementioned temperature t1 degree C by heater 51a around which the gas supply way 51 was looped, and is sent to the gas distribution room 57 established in the interior of a hot plate 31.

[0025] As the temperature of the steam of the solvent component which flows into the gas distribution room 57 was mentioned above, since it is higher than the temperature of the gas distribution room 57 a little, it is cooled somewhat in the gas distribution interior of a room, and the steam will be in a supersaturation state. Moreover, or the steam of the solvent component which changed into the supersaturation state at the gas distribution room 57 since the temperature of the gas distribution room 57 was almost the same as the temperature of an airtight container 30 produced dew condensation in the gas distribution interior of a room and the solvent component was saturated with the temperature of an airtight container 30 depending on the case, it becomes a steam near saturation. And since the solvent steam near saturation will be introduced in an airtight container or it was saturated with the temperature of an airtight container 30, dew condensation of a solvent component does not occur inside an airtight container 30.

[0026] Moreover, since the steam of a solvent component is distributed at the gas distribution room 57, the steam of a solvent component is introduced into homogeneity in an airtight container from two or more gas inlets 36 prepared in accordance with the periphery of the ring-like gas distribution room 57 as mentioned above.

[0027] the solvent 50 in a bubbling tank — decreasing — the fall of water level — water level — if detected by the sensor 54 (refer to drawing 5 (a)), while the bulb V of the free passage section 61 which connects the bubbling tank 52 and the \*\*\*\*\* tank 62 with the control unit which is not illustrated will be opened, the pressurization section 80 operates and the inside of a \*\*\*\*\* tank is pressurized The solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank is filled up by it in a bubbling tank through the free passage section 61 (refer to drawing 5 (b)). and — if the water level of the solvent 50 in a bubbling tank reaches predetermined water level — that — water level — it is detected by the sensor 54, and while the bulb V in the free passage section 61 is closed by the control unit which is not illustrated, the operation of the pressurization section 80 is suspended and a supplement of a solvent on the bubbling tank 50 is stopped Bulb V closes, and after the pressurization section 80 stops, the natural exhaust air of the pressurization air in a \*\*\*\*\* tank is carried out.

[0028] the form of this operation — like — the water level of the solvent 50 in a bubbling tank — water level — the case where it is not controlled to become fixed in an always high position using a sensor 54 — N2 etc. — time for the bubble produced in the solvent 50 by bubbling of

carrier gas to pile up in a solvent will become short, and the concentration of the solvent component in the bubble will become low, without being saturated In order to prevent this, the form of this operation is controlled so that the water level of the solvent 50 in a bubbling tank always becomes high as mentioned above, and it is made for the bubble produced by bubbling to fully be contacted by it with a solvent.

[0029] Since heating maintenance of the solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank is beforehand carried out by the heater 65 and the temperature sensor 66 at the same temperature as the solvent 50 in a bubbling tank, the temperature of the solvent 50 in a bubbling tank does not fall here by having supplemented the bubbling tank 50 with the solvent from the \*\*\*\*\* tank 62.

[0030] Although it is controlled by the form of this operation so that solvent temperature does not fall at the time of a solvent supplement on the bubbling tank 50 as mentioned above, when having not become so, the temperature of the solvent 50 in a bubbling tank will fall temporarily by solvent supplement. the temperature which fell -- N2 etc. -- when the steam of the solvent component saturating to carrier gas goes up rather than it to the temperature of the hot gas distribution room 57 and an airtight container 30, the solvent steam saturated with the temperature of an airtight container is no longer obtained In order to prevent this, as mentioned above, with the form of this operation, heating maintenance also of the \*\*\*\*\* tank 62 is carried out by a heater 65 and the temperature sensor 66 at the same temperature as the bubbling tank 52. In addition, instead of heating the \*\*\*\*\* tank 62 to predetermined temperature, you may make it heat at a heater etc. the solvent which flows that in the free passage section 61 which connects the \*\*\*\*\* tank 62 and the bubbling tank 52 to the same temperature as the bubbling tank 52.

[0031] moreover, the solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank -- decreasing -- the fall of water level -- water level -- the free passage section (piping 73) which will connect the \*\*\*\*\* tank 62 and the supplement tank 72 with the control unit which is not illustrated if detected by the sensor 64 -- on the way -- the pump P boiled and formed operates and a solvent is filled up from the supplement tank 72 in a \*\*\*\*\* tank and -- if the water level of the solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank reaches predetermined water level -- that -- water level -- it is detected by the sensor 64, the operation of Pump P is suspended by the control unit which is not illustrated, and a supplement of a solvent on the \*\*\*\*\* tank 62 is stopped

[0032] According to the form of the above-mentioned implementation, it is heated by the gas distribution room 57, i.e., temperature [ a little ] higher than the temperature of an airtight container 30, in the solvent steamy generating section 5. Since the steam only containing the amount which serves as saturated steam within an airtight container is generated and the steam is introduced in an airtight container through the gas distribution room 57, Since it is cooled in the gas distribution interior of a room, the steam of a solvent component will be in a supersaturation state, the part equivalent to the supersaturation of a solvent component dews depending on the case and it is removed from a solvent steam, the steam with which a solvent component comes to be saturated with the temperature of an airtight container 30 exactly is obtained. And since it is prevented that dew condensation arises on a wafer front face within an airtight container protecting from an application film that an organic solvent evaporates during gelling processing since the steam is introduced in an airtight container, layer insulation films, such as a uniform application film of thickness, especially a silicon oxide, are obtained.

[0033] Moreover, since according to the form of the above-mentioned implementation the steam of a solvent component is distributed by the gas distribution room 57 and it is uniformly introduced in an airtight container, layer insulation films, such as a much more uniform application film of thickness, especially a silicon oxide, are obtained.

[0034] Since the bubbling tank 52 is furthermore suitably supplemented with a solvent from the \*\*\*\*\* tank 62 according to the form of the above-mentioned implementation While the water level of the solvent 50 in a bubbling tank is held in an always high position and the bubble produced by bubbling fully comes to pile up in a solvent 50 by it Since heating maintenance also of the solvent 60 in a \*\*\*\*\* tank is carried out at the same temperature as the solvent 50 in a bubbling tank, When a solvent is filled up in the bubbling tank 52 from the \*\*\*\*\* tank 62, the temperature of the solvent 50 in a bubbling tank is held at temperature [ a little ] always

higher than the temperature of an airtight container 30. Therefore, since the steam containing the amount of the part which more serves as saturated steam within an airtight container at the temperature [ a little ] higher than it in the gas distribution interior of a room is always introduced, a solvent component excessive [ in the steam ] dews at the gas distribution room 57 and it is removed, or a solvent component always comes to be saturated with the temperature of the airtight container 30 exactly in an airtight container, the steam near saturation is introduced. [0035] this invention can be changed above not only in the composition of the form of the above-mentioned implementation, but variously. For example, you may make it heat the solvents 50 and 60 in each tank by surrounding the bubbling tank 52 and the \*\*\*\*\* tank 62 at a resistance heating formula heater etc., and the gas inlet 36 which the thing of what composition is sufficient as temperature sensors 56 and 66 as long as the temperature of solvents 50 and 60 is detectable, and carries out opening to a hot plate 31 may be formed in the shape of a slit. Moreover, as a processed substrate, you may be a glass substrate not only a wafer but for liquid crystal displays.

[0036] Moreover, you may make it supply ammonia gas with a solvent steam in an airtight container 30 like aging unit 3A shown in drawing 6. In this case, the ammonia gas which contained the steam 100% is generated by putting commercial aqueous ammonia 90 (about 30wt (s)%), for example into the alkali reservoir tank 92, and blowing ammonia gas through the ammonia gas supply pipe 93 into this aqueous ammonia. And what is necessary is just to make the ammonia gas containing 100% of the steam join the gas supply way 51 through piping 91. In order not to reduce carelessly the temperature of the solvent steam introduced into the gas distribution room 57 in that case, heating maintenance of the aqueous ammonia 90 in an alkali reservoir tank is carried out by the heater 95 and the temperature sensor 96 at the same temperature as the bubbling tank 52, and ammonia gas is supplied to the gas distribution room 57 at the same temperature as a solvent steam. In order that according to the composition of drawing 6 ammonia gas may act on TEOS as an alkali catalyst and may promote gelling, gelling processing is completed more quickly and a throughput improves.

[0037]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, since it is prevented that dew condensation arises on the front face of a processed substrate within an airtight container protecting from an application film that a solvent evaporates during gelling processing, it can obtain, the thin film, for example, the layer insulation film, of uniform thickness.

---

[Translation done.]

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the plan showing the outline composition of the whole example of the application film formation equipment which applied the application membrane-process equipment concerning this invention.

[Drawing 2] It is explanatory drawing explaining the flow of the application film formation processing using the above-mentioned application film formation equipment.

[Drawing 3] It is outline drawing of longitudinal section showing an example of the above-mentioned application membrane-process equipment.

[Drawing 4] It is the plan showing the interior of the airtight container of the above-mentioned application membrane-process equipment.

[Drawing 5] It is a \*\* type view explaining the situation at the time of supplementing the depot in the above-mentioned application membrane-process equipment with a solvent.

[Drawing 6] It is outline drawing of longitudinal section showing other examples of the above-mentioned application membrane-process equipment.

[Drawing 7] It is explanatory drawing showing the situation of the denaturation of the application film in a sol-gel method.

### [Description of Notations]

F Application film

P Pump

T Application liquid

V Opening-and-closing bulb

W Semiconductor wafer (substrate)

2 Application Unit

3 3A Aging unit (application membrane-process equipment)

30 Airtight Container

31 Hot Plate

32 Heater

33 Lid

34 Seal -- Member

35 Exhaust Air Way

36 Gas Inlet

37 Rise-and-Fall Pin

5 Solvent Steamy Generating Section

50, 60, 70 Solvent (ethylene glycol)

51 Gas Supply Way

52 Bubbling Tank (1st Depot)

53 Bubbling Gas Supply Pipe

54 and 64 water level -- sensor

55 Heater (1st Temperature-Control Means)

56 Temperature Sensor (1st Temperature-Control Means)

57 Gas Distribution Room

61 Free Passage Section

62 \*\*\*\*\* Tank (2nd Depot)

63, 73, 91 Piping

65 Heater (2nd Temperature-Control Means)

66 Temperature Sensor (2nd Temperature-Control Means)

72 Supplement Tank

80 Pressurization Section

90 Aqueous Ammonia

92 Alkali Reservoir Tank

93 Ammonia Gas Supply Pipe

95 Heater

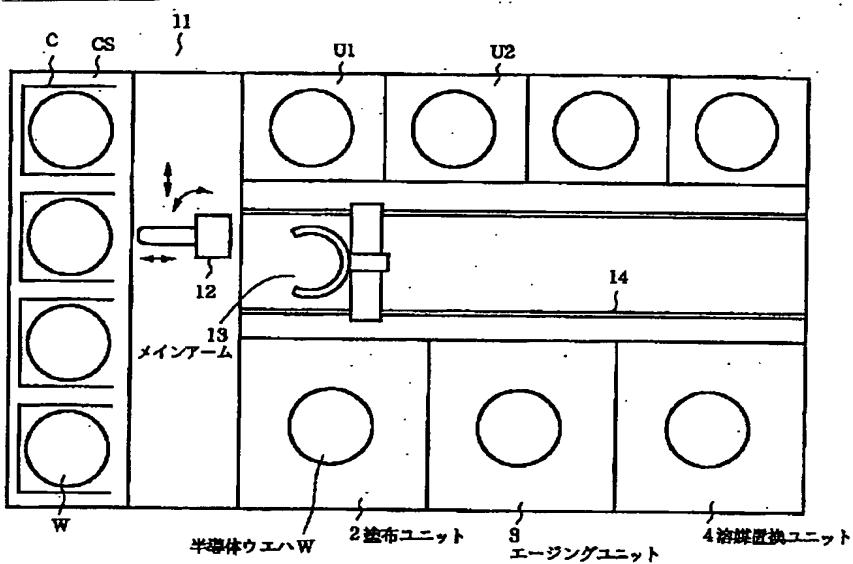
**96 Temperature Sensor  
4 Solvent Substitution Unit**

---

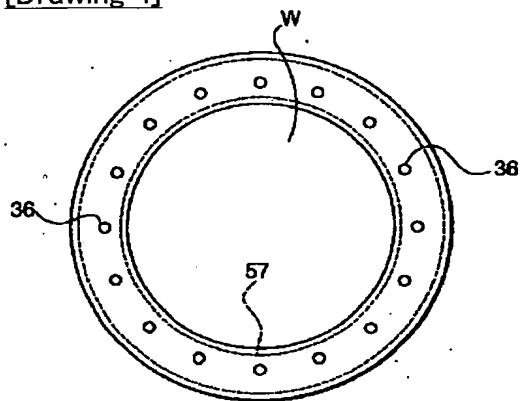
[Translation done.]

## DRAWINGS

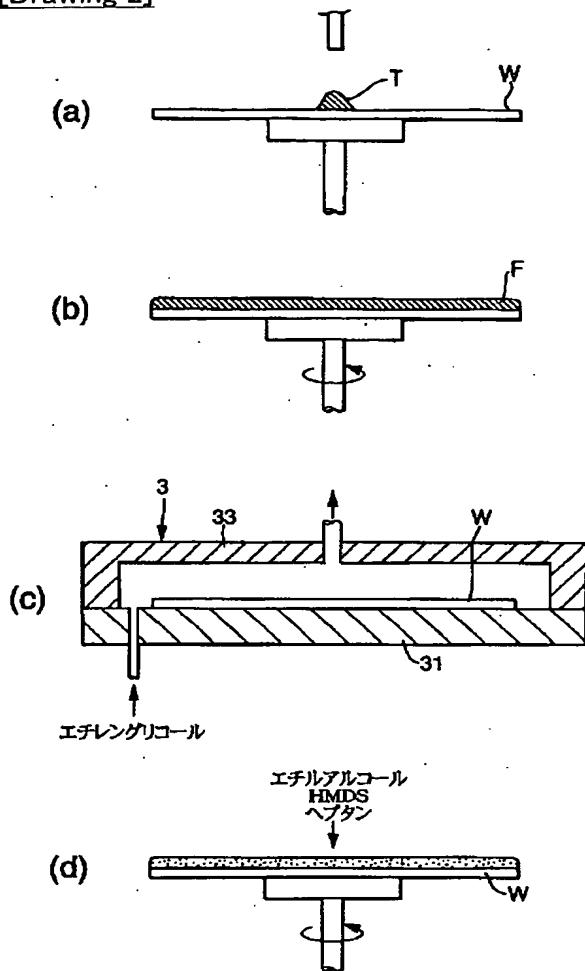
[Drawing 1]



[Drawing 4]

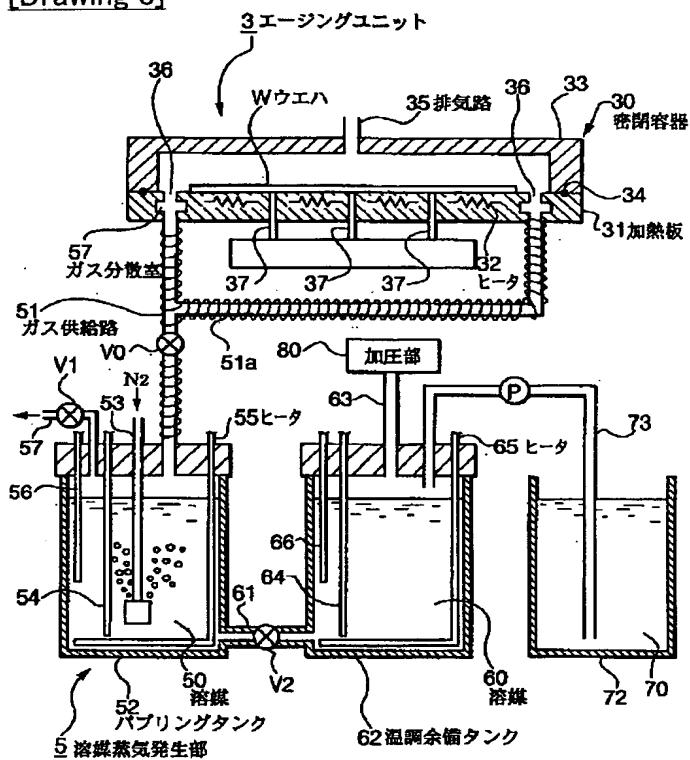


[Drawing 2]



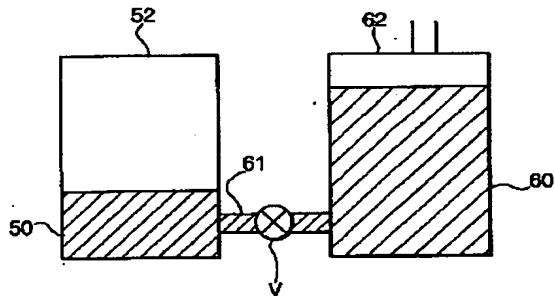
[Drawing 3]

[Drawing 3]

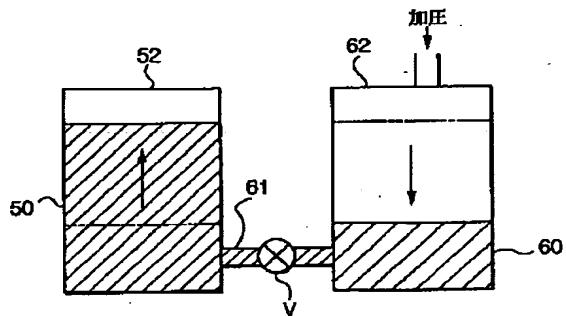


[Drawing 5]

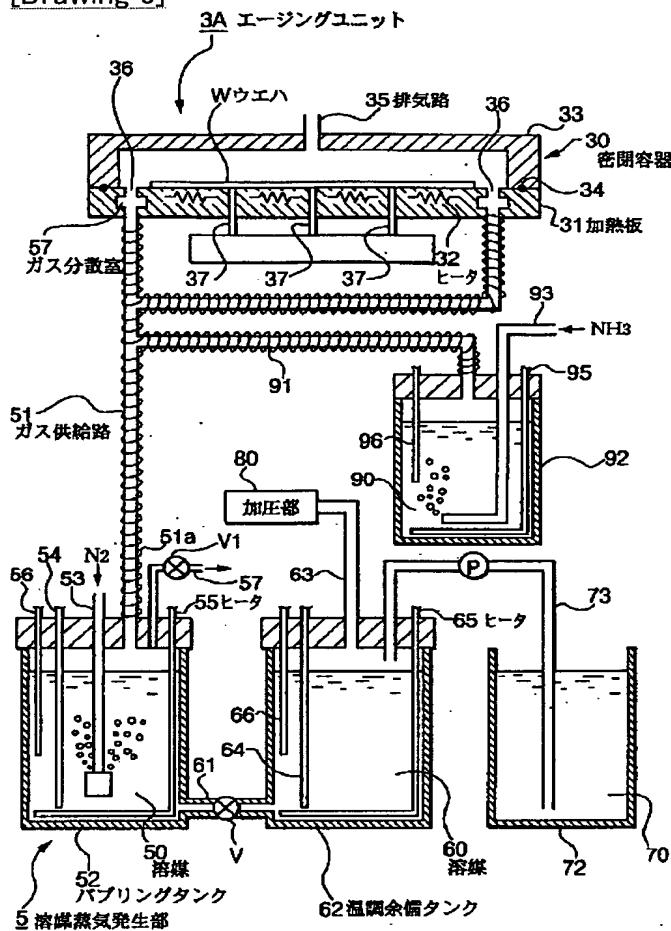
(a)



(b)

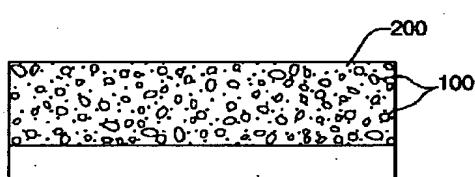


[Drawing 6]

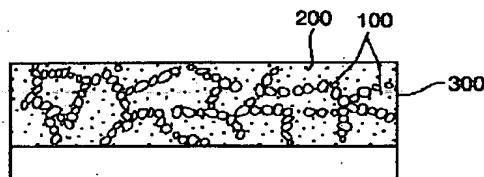


[Drawing 7]

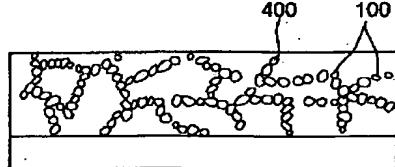
(a)



(b)



(c)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-260809

(43)公開日 平成11年(1999)9月24日

(51) Int.Cl.  
H 0 1 L 21/31  
21/316  
21/768

### 識別記号

F I  
H O L L 21/31  
21/316  
21/90

A  
G  
P  
K

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-78395

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月11日

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 究明者 竹下 和宏  
熊本県菊池郡菊陽町津久札2655番地 東京

(72)発明者 永嶋 偵二  
熊本県菊池郡菊陽町津久札2655番地 東京

(72)発明者 片山 恒成  
熊本県菊池郡菊陽町津久札2655番地 東京

(74)代理人弁理士井上俊夫(外1名)

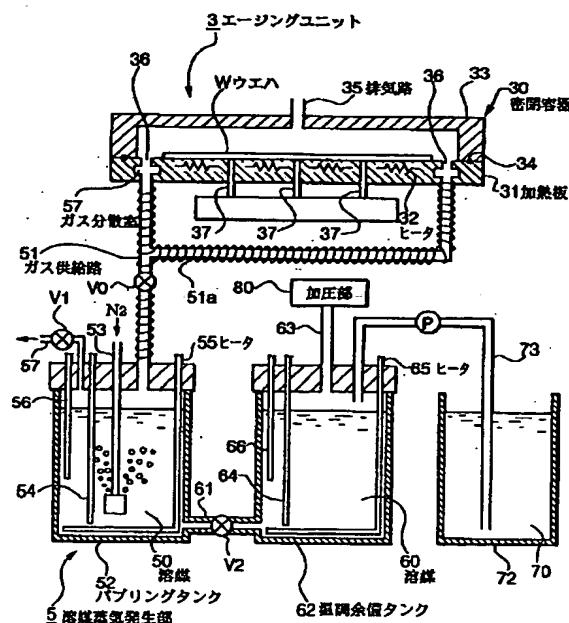
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 漆布膜処理装置

(57) 【要約】

【課題】 例えばTEOS(テトラエトキシシリコン)のコロイドを溶媒に分散させた塗布液を半導体ウェハに塗布し、次いで塗布膜中のコロイドを加熱してゲル化し、シリコン酸化膜よりも層間絶縁膜を得る場合に、ゲル化工程時における溶媒成分の蒸発を抑えて膜厚の均一な膜とすること。

【解決手段】 密閉容器30の温度よりも若干高い温度で溶媒成分が飽和に近い状態になった例えばエチレン glycol の蒸気を、所定温度に調整された加熱バブラーから発生させ、密閉容器30を加熱する加熱板31内に形成され、密閉容器30内とほぼ同じ温度雰囲気のガス分散室57に前記蒸気を導入することにより蒸気内の溶媒成分の過飽和に相当する量を結露させて、密閉容器30の温度で溶媒成分が丁度飽和してなる蒸気を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液が表面に塗布された基板に対して、塗布膜中の前記粒子またはコロイドをゲル化するための塗布膜処理装置において、  
前記基板が収容される密閉容器と、  
この密閉容器内を加熱する加熱手段と、  
前記密閉容器内に前記溶媒の成分の蒸気を供給するためのガス供給路と、  
前記密閉容器内のガスを排気するための排気路と、  
前記密閉容器の器壁内におけるガス供給路の途中に設けられると共に、前記ガス供給路内のガスを密閉容器内に分散して供給するように密閉容器内に開口した複数のガス供給口を有し、密閉容器内とほぼ同じ温度に温度調整されたガス分散室と、  
このガス分散室の温度よりも若干高い温度に加熱され、密閉容器内の温度で飽和蒸気になるだけの量を含む溶媒の成分の蒸気を発生する溶媒蒸気発生部と、を備えたことを特徴とする塗布膜処理装置。

【請求項2】 密閉容器は基板を載置して加熱するための加熱板を備え、ガス分散室は加熱板の中に形成されたことを特徴とする請求項1記載の塗布膜処理装置。

【請求項3】 成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液が表面に塗布された基板に対して、塗布膜中の前記粒子またはコロイドをゲル化するための塗布膜処理装置において、  
前記基板が収容される密閉容器と、  
この密閉容器内を加熱する加熱手段と、  
前記密閉容器内に前記溶媒の成分の蒸気を供給するためのガス供給路と、  
前記密閉容器内のガスを排気するための排気路と、

前記溶媒の成分の溶液を貯留し、この溶液をキャリアガスによりバーリングして溶媒の成分の蒸気を前記ガス供給路を介して密閉容器内に供給するための第1の貯留槽と、  
この第1の貯留槽内の溶液を所定温度に調整するための第1の温度調整手段と、  
前記第1の貯留槽内の溶液量が減少したときに当該第1の貯留槽内に前記溶液を補充するための第2の貯留槽と、  
この第2の貯留槽内の溶液を所定温度に調整するための第2の温度調整手段と、を備えたことを特徴とする塗布膜処理装置。

【請求項4】 溶媒の成分の蒸気は、エチレングリコールであることを特徴とする請求項1または2記載の塗布膜形成装置。

【請求項5】 ゲル化を促進するためのアルカリ性ガスを密閉容器内に供給するための手段を備えたことを特徴とする請求項1、2、3または4記載の塗布膜処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば半導体ウエハなどの基板に塗布した塗布膜を処理するための装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの層間絶縁膜を形成する方法として、CVD法や熱酸化法などがあるが、その他にゾルーゲル法と呼ばれている方法がある。この方法は、例えばTEOS(テトラエトキシシラン: Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>)のコロイドをエチルアルコール溶液などの有機溶媒に分散させた塗布液を半導体ウエハ(以下単にウエハという)の表面に塗布し、その塗布膜をゲル化した後乾燥させてシリコン酸化膜を得る手法であり、特開平8-162450及び特開平8-59362号などに記載されている。

【0003】この方法における塗布膜の変性の様子を模式的に図7に示すと、先ず塗布液をウエハに塗布したときにはTEOSの粒子あるいはコロイド100が溶媒200中に分散された状態になっており(図7(a)参照)、次いでこの塗布膜が例えば加熱されることによりTEOSが縮重合すると共に加水分解して塗布膜がゲル化し、TEOS300の網状構造が形成される(図7(b)参照)。そして塗布液中の水分を除去するために塗布膜中の溶媒を他の溶媒400に置き換え(図7(c)参照)、その後乾燥させてシリコン酸化膜の塗布膜が得られる。なお図7(c)に示す溶媒の置換工程では、水分を除去する目的の他にエチルアルコールよりも表面張力の小さい溶媒を用いて、溶媒が蒸発するときにTEOSの網状構造体に大きな力が加わらないようにして膜の構造が崩れるのを抑える目的もある。

【0004】前記塗布液が塗布されたウエハを自然放置しておけばゲル化が進み、シリコン酸化膜の塗布膜が形成されるが、それには長い時間例えば一晩放置する必要があり、量産には適していない。このため本発明者は塗布膜のゲル化を促進するための手法の一つとして塗布膜を加熱することを検討している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで塗布膜が形成されたウエハを例えば100°C程度に加熱してゲル化を行うと塗布膜から有機溶媒が蒸発してしまい所定の膜厚、膜質が得られなくなってしまう。そこで本発明者は密閉容器内にウエハを入れ、その密閉容器内に塗布膜の溶媒の成分例えばエチレングリコールの飽和蒸気を供給することにより塗布膜からエチレングリコールの蒸発を抑えることを検討している。

【0006】この場合、例えば100°Cのエチレングリコールの飽和蒸気を発生させ、その蒸気を100°Cの密閉容器内に100°Cの状態で供給すれば、エチレングリコールの蒸発が抑えられる。しかしながら密閉容器に至

るまでの配管の途中でガスの温度が下がると結露して密閉容器内で飽和蒸気が得られなくなってしまい、ウエハからの溶媒の成分（この場合エチレングリコール）の蒸発が起こってしまうし、またエチレングリコールの飽和蒸気の温度が密閉容器内よりも高いと、その飽和蒸気の温度が密閉容器内で下がるので、結露してウエハに液滴が付着するおそれがある。ウエハに液滴が付着するとその部分の膜厚が変わってしまい、膜厚の均一性が低くなる。従って溶媒の成分の飽和蒸気の発生源の温度管理も含めて処理容器内で飽和蒸気の雰囲気を形成する工夫が必要になる。

【0007】本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、塗布膜中の粒子あるいはコロイドをゲル化するにあたり、塗布膜からの溶媒成分の蒸発を抑えることができ、予定している膜厚の薄膜例えは層間絶縁膜を得ることができる塗布膜処理装置を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液が表面に塗布された基板に対して、塗布膜中の前記粒子またはコロイドをゲル化するための塗布膜処理装置において、前記基板が収容される密閉容器と、この密閉容器内を加熱する加熱手段と、前記密閉容器内に前記溶媒の成分の蒸気を供給するためのガス供給路と、前記密閉容器内のガスを排気するための排気路と、前記密閉容器の器壁内におけるガス供給路の途中に設けられると共に、前記ガス供給路内のガスを密閉容器内に分散して供給するように密閉容器内に開口した複数のガス供給口を有し、密閉容器内とほぼ同じ温度に温度調整されたガス分散室と、このガス分散室の温度よりも若干高い温度に加熱され、密閉容器内の温度で飽和蒸気になるだけの量を含む溶媒の成分の飽和蒸気を発生する溶媒蒸気発生部と、を備えたことを特徴とする。

【0009】この発明によれば、溶媒蒸気発生部からの溶媒の成分例えはエチレングリコールの飽和蒸気が、密閉容器内とほぼ同じ温度に調整されたガス分散室内で少し冷やされるので、確実に飽和蒸気となって密閉容器内に導かれ、従って塗布膜からの溶媒の蒸発が抑えられると共に蒸気が液滴になって基板に付着するおそれもない。この場合密閉容器は基板を載置して加熱するための加熱板を備え、ガス分散室は加熱板の中に形成された構成とができる。

【0010】他の発明は、成膜成分の出発物質の粒子またはコロイドを溶媒に分散させた塗布液が表面に塗布された基板に対して、塗布膜中の前記粒子またはコロイドをゲル化するための塗布膜処理装置において、前記基板が収容される密閉容器と、この密閉容器内を加熱する加熱手段と、前記密閉容器内に前記溶媒の成分の蒸気を供給するためのガス供給路と、前記密閉容器内のガスを

排気するための排気路と、前記溶媒の成分の溶液を貯留し、この溶液をキャリアガスによりパーリングして溶媒の成分の蒸気を前記ガス供給路を介して密閉容器内に供給するための第1の貯留槽と、この第1の貯留槽内の溶液を所定温度に調整するための第1の温度調整手段と、

前記第1の貯留槽内の溶液量が減少したときに当該第1の貯留槽内に前記溶液を補充するための第2の貯留槽と、この第2の貯留槽内の溶液を所定温度に調整するための第2の温度調整手段と、を備えたことを特徴とする。この発明によれば、溶媒の成分の溶液を高い精度で温度管理できるので、溶媒の成分の蒸気を所定温度に調整した状態で密閉容器内に導くことができる。なお以上の発明において、ゲル化を促進するためのアルカリ性ガスを密閉容器内に供給するようにしてもよい。

## 【0011】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る塗布膜処理装置を適用した塗布膜形成装置の一例の全体構成を概略的に示す平面図である。11は基板であるウエハの入出力ポートであり、カセットステージCSに置かれたカセットCから、搬送アーム12がウエハWを取り出して、メインアーム13に受け渡すように構成されている。メインアーム13の搬送路（ガイドレール）14の一方側には、塗布ユニット2、この実施の形態の主要部である塗布膜処理装置をなすエーシングユニット3、及び溶媒置換ユニット4がこの順に並んで配列されている。前記搬送路14の他方側にも処理ユニットU1～U4が並んでおり、これら処理ユニットU1～U4については、塗布液を基板に塗布する前の疎水化処理、冷却処理、及び基板に塗布膜を形成した後の熱処理（ペーク処理）などを行うためのユニットが夫々割り当てられる。

【0012】この塗布膜形成装置を用いた実施の形態の作用について述べる。図2には、塗布膜形成処理の流れが順を追って模式的に示されている。カセットステージCSのカセットC内からメインアーム13により取り出された処理前のウエハWは塗布ユニット2内に収納される。そして塗布ユニット2内が例えは溶媒の蒸気で満たされた状態でウエハW表面に塗布液Tが滴下される（図2(a)参照）。ここで用いられる塗布液は、金属アルコキシドであるTEOSのコロイドあるいは粒子を、有機溶媒である例えはエチレングリコール及びエチルアルコールと更に水及び微量の塩酸とを含む溶媒に分散させたものである。エチレングリコールは塗布時の塗布液の粘度を最適な値に調整するため、及び蒸気圧の低いエチルアルコールが蒸発した後も溶媒として残って（エチレングリコールは蒸気圧が高いため）膜減りを抑えるためなどの役割がある。

【0013】続いて塗布ユニット2内が溶媒蒸気で満たされたままウエハWが高速で回転され、TEOSのソルが溶媒に分散された塗布液がウエハ表面に伸展して塗布膜Fが形成される（図2(b)参照）。次いでウエハW

はエージングユニット3の加熱板31上に載置され、蓋33により密閉される。その際ウエハWは加熱板31により所定の温度（例えば100°C程度）に加熱される。そしてエージングユニット3内に、塗布膜内の溶媒の蒸発を抑制するために溶媒の成分である例えはエチレングリコールの蒸気を導入して塗布膜をゲル化する（図2(c)参照）。

【0014】次いで、溶媒置換ユニット4においてエチアルコール、HMDS（ヘキサメチルジシラン）及びヘブタンを用いて、ゲル化した塗布膜の溶媒置換を行う（図2(d)参照）。これにより塗布膜中の水分がエチアルコールで置換される。またHMDSにより塗布膜中の水酸基が除去される。更に塗布膜中の溶媒がヘブタンに置き換えられる。なおヘブタンを用いる理由は、表面張力が小さい溶媒を用いることによりポーラスな構造体つまりTEOSの網状構造体に加わる力を小さくしてそれが崩れないようにするためにある。その後ウエハWはベークユニットで例えば1分間ベーク処理される。こうしてウエハWの表面にシリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜が形成される。

【0015】図3及び図4はそれぞれ前記エージングユニット（塗布膜処理装置）3の一例の概略図及びその内部の平面図を示している。図3に示すように、このエージングユニット3はウエハWが載置される加熱板31と、加熱板31に内蔵されたヒータ32からなる加熱手段と、加熱板31の周縁部にシール部材34を介して密接されて加熱板31とともに密閉される処理容器30を構成する蓋33と、蓋33の中央部に開口する排気路35とを備えている。なお蓋33にも加熱手段を設けることが好ましい。そして加熱板31の、その上に載置されるウエハWの周縁の外側に沿うように複数例えは15個のガス導入口36が点在して開口している（図4参照）。またエージングユニット3には加熱板31とその上方位置との間でウエハWを昇降させる例えは3本の昇降ビン37が設けられている。

【0016】加熱板31は、熱容量が大きくなるように構成されており、熱交換による温度変動ができるだけ起こらないようにされている。例えは加熱板31はアルミニウムにSiC等のセラミックスが被覆されてできており、特に限定しないが例えは4cmの厚さを有している。これによって加熱板31はゲル化処理中ほぼ一定温度に保持される。

【0017】密閉容器30のガス導入口36には、密閉容器30内に供給する所定温度の溶媒蒸気を生成する加熱バブラーを備えた溶媒蒸気発生部5がガス供給路51を介して接続されている。ガス供給路51の途中には、複数のガス導入口36に均一に溶媒蒸気を供給するように加熱板31内にてガス分散室57が設けられている。このガス分散室57は、加熱板31上に載置されたウエハWの外周に沿うようにリング状に設けられており、例

えば溶媒蒸気発生部5側のガス供給路51が分岐されて、例えは容器30の直径方向に相対向する2か所でその分岐路が接続されている。（図4参照）。従ってガス分散室内の温度は加熱板31の温度、すなわちゲル化処理の温度と略同じになっている。また前記ガス供給路51にはバルブV0が介装されると共に加熱手段である例えはテープヒータ51aが巻装されている。

【0018】溶媒蒸気発生部5はエチレングリコール等の溶媒50を貯留するバブリングタンク（第1の貯留槽）52と、バブリングガス供給装置（図示省略）から供給されたN<sub>2</sub>等のキャリアガスを溶媒50に吹き込んでバブリングを行うためのバブリングガス供給管53と、溶媒50の水位を検知する水位センサ54と、溶媒50を所定温度、例えは密閉容器30の温度よりも若干高い温度になるように加熱するヒータ55と、そのヒータにより加熱された溶媒50の温度を検知する温度センサ56と、溶媒の補充時にタンク52内を大気に開放するためバルブV1が介装された圧抜き管57とを備えている。

【0019】温度センサ56により検知された溶媒温度は図示しない制御部にフィードバックされ、その制御部によってヒータ55のオン・オフの切り替え制御が行われるようになっている。従ってヒータ55及び温度センサ56は第1の温度調整手段としての機能を有している。また水位センサ54により検知された溶媒水位も図示しない制御部にフィードバックされ、その制御部の制御に基づき後述するようにしてバブリングタンク52に溶媒が補充されるようになっている。

【0020】また溶媒蒸気発生部5には、中間に開閉バルブV2を備え溶媒の流通が可能な連通部61を介してバブリングタンク52に連通接続されてなる温調余備タンク（第2の貯留槽）62が設けられている。この温調余備タンク62は予備のエチレングリコール等の溶媒60を貯留しておくもので、温調余備タンク内を加圧する加圧部80に配管63を介して連通接続されている。バルブV2の開閉及び加圧部80の作動のオン・オフはそれぞれ前記制御部により制御されて切り替えられるようになっている。加圧手段は例えは温調余備タンク内に加圧空気を吹き込んでタンク内を加圧し、バブリングタンク52への溶媒の補充停時にタンク内の加圧空気を自然排気して加圧を解除するようになっている。

【0021】また温調余備タンク62はバブリングタンク52と同様に水位センサ64とヒータ65と温度センサ66とを備えている。ヒータ65及び温度センサ66は第2の温度調整手段としての機能を有しており、その温度調整手段と図示しない制御部により温調余備タンク内の溶媒60はバブリングタンク内の溶媒50と同じ温度に加熱保温される。また温調余備タンク内の溶媒60は、水位センサ64によりその水位が低下したことが検知されると、図示しない制御部の制御に基づいて、温調

余備タンク62に連通接続された補充タンク72から補充されるようになっている。なお図示していないが、温調余備タンク62にも圧抜き管が設けられている。

【0022】補充タンク72と温調余備タンク62は、ペリポンプ等のポンプPを介して配管73により相互に連通接続されている。このポンプPが図示しない制御部により駆動制御されることによってタンク内のエチレングリコール等の溶媒70が温調余備タンク62に供給される。

【0023】次に上記構成のエーリングユニット3の作用について述べる。まず塗布ユニット2から搬送されたウエハWが加熱板31に載置されると、蓋33が閉じられる。その際塗布膜のゲル化を促進するため、ウエハWはヒータ32により例えば100°C前後に加熱される。一方バブリングタンク内の溶媒50はヒータ55及び温度センサ56により密閉容器内の温度、すなわちウエハWとほぼ同じ温度（例えば100°C前後）よりも若干高い温度となるように加熱保持されている。ここでいう「若干高い温度」とは、密閉容器内よりも例えば1°C～5°Cだけ高い温度であり、あまり高過ぎると、ガス分散室57にて降温しきれずに密閉容器内に供給され、そこで降温して結露してしまう。

【0024】そしてバブリングタンク内に貯留された溶媒50にバブリングガス供給管53を介してN<sub>2</sub>等のキャリアガスが吹き込まれる。それによって密閉容器内とほぼ同じ温度（例えば100°C前後）よりも若干高い温度t1°Cの溶媒成分の蒸気が発生する。この溶媒成分の蒸気は、密閉容器内の温度例えば100°Cで飽和になる分の蒸気を含んでいればよく、t1°Cで飽和蒸気とまでいかなくとも（バブリングで完全な飽和蒸気を得ることは難しい）、エチレングリコールの相対温度が100%に近い状態であればよい。そしてこの蒸気はガス供給路51を通り、ガス供給路51に巻装されたヒータ51aにより前記温度t1°Cに維持されて、加熱板31の内部に設けられたガス分散室57へ送られる。

【0025】ガス分散室57に流入する溶媒成分の蒸気の温度は上述したようにガス分散室57の温度よりも若干高いため、その蒸気はガス分散室内で多少冷却されて過飽和状態となる。またガス分散室57の温度は密閉容器30の温度とほぼ同じであるため、ガス分散室57において過飽和状態となった溶媒成分の蒸気は場合によってはガス分散室内で結露を生じ、密閉容器30の温度で溶媒成分が飽和したあるいは飽和に近い蒸気となる。そして密閉容器30の温度で飽和したあるいは飽和に近い溶媒蒸気が密閉容器内に導入されることとなるので、密閉容器30の内部では溶媒成分の結露は発生しない。

【0026】またガス分散室57において溶媒成分の蒸気が分散されるので、上述したようにリング状のガス分散室57の周に沿って設けられた複数のガス導入口36から均一に密閉容器内に溶媒成分の蒸気が導入される。

【0027】バブリングタンク内の溶媒50が減って水位の低下が水位センサ54により検知されると（図5(a)参照）、図示しない制御装置によりバブリングタンク52と温調余備タンク62をつなぐ連通部61のバルブVが開かれるとともに、加圧部80が作動されて温調余備タンク内が加圧される。それによって温調余備タンク内の溶媒60が連通部61を通ってバブリングタンク内に補充される（図5(b)参照）。そしてバブリングタンク内の溶媒50の水位が所定の水位に達すると、そのことが水位センサ54により検知され、図示しない制御装置により連通部61におけるバルブVが閉じられるとともに、加圧部80の作動が停止されてバブリングタンク50への溶媒の補充が停止される。バルブVが閉じ、加圧部80が停止した後温調余備タンク内の加圧空気は自然排気される。

【0028】この実施の形態のようにバブリングタンク内の溶媒50の水位が水位センサ54を用いて常に高い位置で一定になるように制御されていない場合には、N<sub>2</sub>等のキャリアガスのバブリングによって溶媒50に生じた泡が溶媒内に滞留する時間が短くなり、その泡内の溶媒成分の濃度は飽和せずに低くなってしまう。これを防ぐために本実施の形態は、上述したようにバブリングタンク内の溶媒50の水位が常に高くなるように制御されており、それによってバブリングによって生じた泡が十分に溶媒と接触するようにされている。

【0029】ここで温調余備タンク内の溶媒60は予めヒータ65及び温度センサ66によってバブリングタンク内の溶媒50と同じ温度に加熱保持されているため、温調余備タンク62からバブリングタンク50へ溶媒が補充されたことによってバブリングタンク内の溶媒50の温度が下がることはない。

【0030】この実施の形態では上述したようにバブリングタンク50への溶媒補充時に溶媒温度が低下しないように制御されているが、そうなっていない場合には、溶媒補充によってバブリングタンク内の溶媒50の温度が一時的に低下してしまう。その下がった温度でN<sub>2</sub>等のキャリアガスに飽和した溶媒成分の蒸気がそれよりも高温のガス分散室57及び密閉容器30の温度まで上昇した時には、密閉容器の温度で飽和した溶媒蒸気は得られなくなってしまう。これを防ぐために本実施の形態では、上述したようにヒータ65及び温度センサ66により温調余備タンク62もバブリングタンク52と同じ温度に加熱保持されるようになっている。なお温調余備タンク62を所定温度に加熱する代わりに、温調余備タンク62とバブリングタンク52とをつなぐ連通部61においてそこを流れる溶媒をヒータ等によりバブリングタンク52と同じ温度に加熱するようにしてもよい。

【0031】また温調余備タンク内の溶媒60が減って水位の低下が水位センサ64により検知されると、図示しない制御装置により温調余備タンク62と補充タンク

72をつなぐ連通部（配管73）の途中に設けられたポンプPが作動されて温調余備タンク内に補充タンク72から溶媒が補充される。そして温調余備タンク内の溶媒60の水位が所定の水位に達すると、そのことが水位センサ64により検知され、図示しない制御装置によりポンプPの作動が停止されて温調余備タンク62への溶媒の補充が停止される。

【0032】上述実施の形態によれば、溶媒蒸気発生部5でガス分散室57すなわち密閉容器30の温度よりも若干高い温度に加熱され、密閉容器内で飽和蒸気となるだけの量を含んだ蒸気が発生され、その蒸気がガス分散室57を介して密閉容器内に導入されるため、溶媒成分の蒸気はガス分散室内で冷却されて過飽和状態となり、溶媒成分の過飽和に相当する一部分が場合によっては結露して溶媒蒸気から除去されるので、密閉容器30の温度で溶媒成分が丁度飽和してなる蒸気が得られる。そしてその蒸気が密閉容器内に導入されるので、ゲル化処理中に塗布膜から有機溶媒が蒸発するのを防ぎながら、密閉容器内でウェハ表面に結露が生じるのが防止されるので、均一な膜厚の塗布膜、特にシリコン酸化膜等の層間絶縁膜が得られる。

【0033】また上述実施の形態によれば、ガス分散室57により溶媒成分の蒸気が分散されて密閉容器内に均一に導入されるため、より一層均一な膜厚の塗布膜、特にシリコン酸化膜等の層間絶縁膜が得られる。

【0034】さらに上述実施の形態によれば、温調余備タンク62から適宜バーリングタンク52に溶媒が補充されるので、バーリングタンク内の溶媒50の水位が常に高い位置で保持され、それによってバーリングにより生じた泡が溶媒50の中で十分に滞留するようになるとともに、温調余備タンク内の溶媒60もバーリングタンク内の溶媒50と同じ温度に加熱保持されるため、温調余備タンク62からバーリングタンク52内に溶媒が補充された場合にもバーリングタンク内の溶媒50の温度は常時密閉容器30の温度よりも若干高い温度に保持される。従ってガス分散室内にはそれよりも若干高い温度でしかも密閉容器内で飽和蒸気となる分の量を含む蒸気が常に導入され、ガス分散室57でその蒸気内の余分な溶媒成分が結露して除去されるので、常に密閉容器内にその密閉容器30の温度で溶媒成分が丁度飽和してなるあるいは飽和に近い蒸気が導入される。

【0035】以上において本発明は、上記実施の形態の構成に限らず、種々変更可能である。例えばバーリングタンク52及び温調余備タンク62を抵抗加熱式ヒータ等で囲繞することにより各タンク内の溶媒50、60を加熱するようにしてもよいし、温度センサ56、66は溶媒50、60の温度を検知できれば如何なる構成のものでもよいし、加熱板31に開口するガス導入口36はスリット状に形成されていてもよい。また被処理基板としてはウェハに限らず液晶ディスプレイ用のガラス基板

であってもよい。

【0036】また図6に示すエージングユニット3Aのように、密閉容器30内に溶媒蒸気とともにアンモニアガスを供給するようにしてもよい。この場合には例えばアルカリ貯留タンク92に市販のアンモニア水90（およそ30wt%）を入れ、このアンモニア水中にアンモニアガス供給管93を介してアンモニアガスを吹き込むことによって、水蒸気を100%含んだアンモニアガスが生成される。そしてその100%の水蒸気を含んだアンモニアガスを配管91を介してガス供給路51に合流させればよい。その際ガス分散室57に導入される溶媒蒸気の温度を不用意に低下させないため、アルカリ貯留タンク内のアンモニア水90はヒータ95及び温度センサ96によりバーリングタンク52と同じ温度に加熱保持されており、アンモニアガスが溶媒蒸気と同じ温度でガス分散室57に供給されるようになっている。図6の構成によれば、アンモニアガスがアルカリ触媒としてTEOSに作用してゲル化を促進するため、より迅速にゲル化処理が終了し、スループットが向上する。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、ゲル化処理中に塗布膜から溶媒が蒸発するのを防ぎながら、密閉容器内で被処理基板の表面に結露が生じるのが防止されるので、均一な膜厚の薄膜例えば層間絶縁膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る塗布膜処理装置を適用した塗布膜形成装置の一例の全体の概略構成を示す平面図である。

【図2】上記塗布膜形成装置を用いた塗布膜形成処理の流れを説明する説明図である。

【図3】上記塗布膜処理装置の一例を示す概略縦断面図である。

【図4】上記塗布膜処理装置の密閉容器の内部を示す平面図である。

【図5】上記塗布膜処理装置における貯留槽に溶媒を補充する際の様子を説明する模式図である。

【図6】上記塗布膜処理装置の他の例を示す概略縦断面図である。

【図7】ゾルーゲル法における塗布膜の変性の様子を示す説明図である。

【符号の説明】

F 塗布膜

P ポンプ

T 塗布液

V 開閉バルブ

W 半導体ウェハ（基板）

2 塗布ユニット

3, 3A エージングユニット（塗布膜処理装置）

30 密閉容器

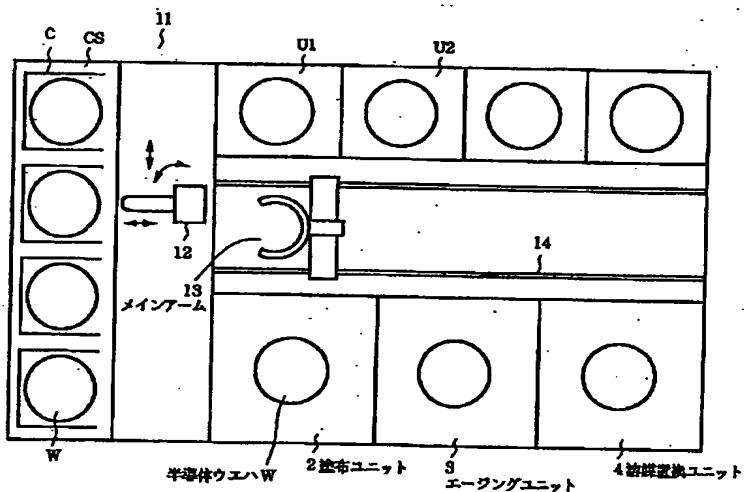
31 加熱板

11

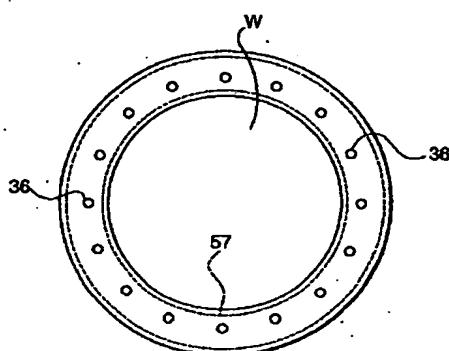
12

3 2	ヒータ	* 5 7	ガス分散室
3 3	蓋	6 1	連通部
3 4	シール部材	6 2	温調余備タンク（第2の貯留槽）
3 5	排気路	6 3, 7 3, 9 1	配管
3 6	ガス導入口	6 5	ヒータ（第2の温度調整手段）
3 7	昇降ビン	6 6	温度センサ（第2の温度調整手段）
5	溶媒蒸気発生部	7 2	補充タンク
5 0, 6 0, 7 0	溶媒（エチレングリコール）	8 0	加圧部
5 1	ガス供給路	9 0	アンモニア水
5 2	バブリングタンク（第1の貯留槽）	10 9 2	アルカリ貯留タンク
5 3	バブリングガス供給管	9 3	アンモニアガス供給管
5 4, 6 4	水位センサ	9 5	ヒータ
5 5	ヒータ（第1の温度調整手段）	9 6	温度センサ
5 6	温度センサ（第1の温度調整手段）	*	溶媒置換ユニット

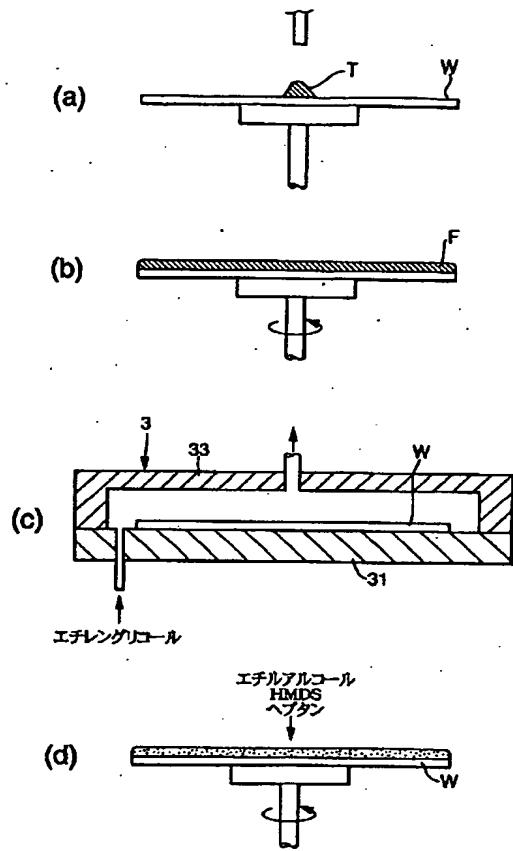
【図1】



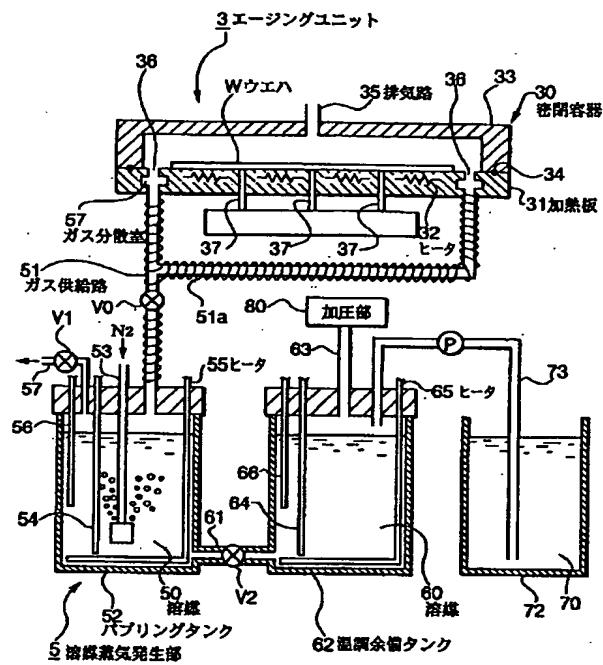
【図4】



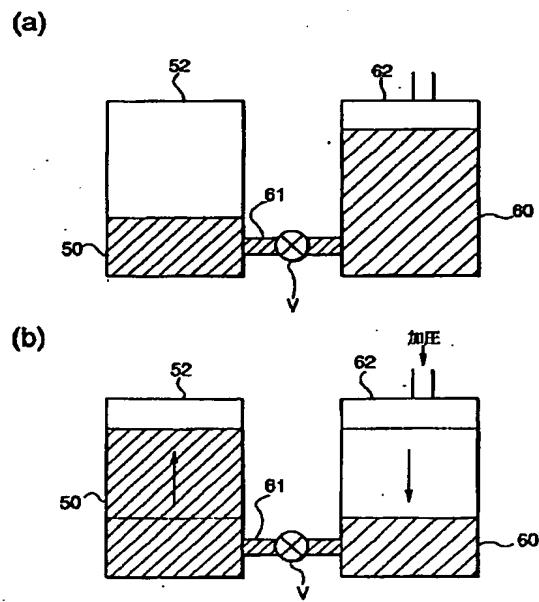
【図2】



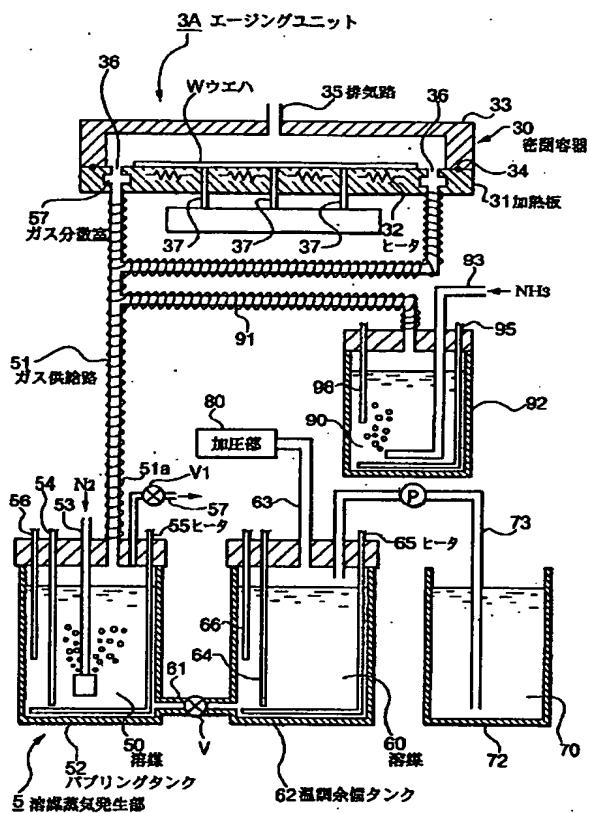
【図3】



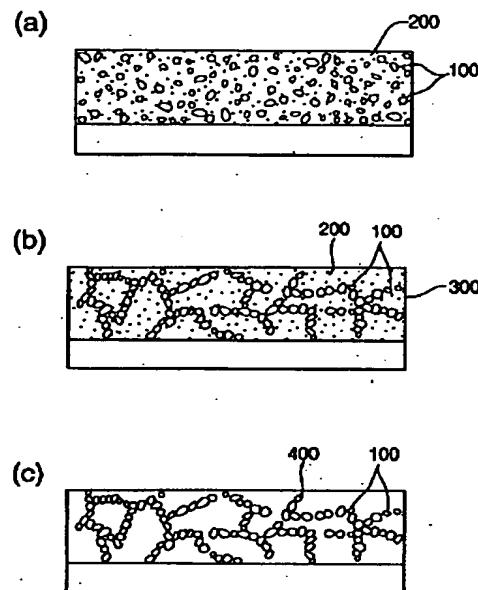
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 水谷 洋二  
東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレ  
クトロン株式会社内